

先进材料

卤胺季铵盐双活性抗菌剂的制备及其在纤维基包装材料中的应用

孙吉敏¹, 李晨暘¹, 黄煜琪², 马晓军¹, 吕幼军¹

(1.天津科技大学 轻工科学与工程学院, 天津 300457; 2.浙江大胜达包装股份有限公司, 杭州 311215)

摘要: **目的** 在温和实验条件下制备卤胺季铵盐双活性抗菌剂, 考察其抗菌活性并研究其在纤维基包装材料中的应用。**方法** 利用紫外-可见分光光度计标定标准曲线, 考察双活性抗菌剂及负载该抗菌剂的纤维基包装材料的抗菌活性和再生复用性能。**结果** 双活性抗菌剂在质量浓度为 0.25 g/mL 时, 15 min 内对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的杀菌效果均达到 100%; 负载双活性抗菌剂的纤维基包装材料在 15 min 内对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的杀菌效果均达到 100%; 经 3 次抗菌性能再生后, 双活性抗菌剂和纤维基抗菌包装材料的一次杀菌效果仍可达到 100%。**结论** 双活性抗菌剂对革兰氏阴性菌(大肠杆菌)与革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌)均有良好的灭菌作用, 负载双活性抗菌剂的纤维基材料的灭菌效果良好, 且抗菌性能可多次再生。

关键词: 双活性; 再生复用; 卤胺; 季铵盐

中图分类号: TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)15-0001-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.15.001

Preparation of Dual-active Antibacterial Agent with Halogenated Amine and Quaternary Ammonium and Its Application in Fiber-based Packaging Materials

SUN Ji-min¹, LI Chen-yang¹, HUANG Yu-qi², MA Xiao-jun¹, LYU You-jun¹

(1. College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Zhejiang Great Shengda Packaging Co., Ltd., Hangzhou 311215, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare dual-active antibacterial agent (DAA) with halogenated amine and quaternary ammonium in mild experiment conditions to investigate its antibacterial activities and its application in fiber-based packaging materials. The standard curve was calibrated with an UV-visible spectrophotometer to investigate the antibacterial activities as well as regeneration and reuse performance of DAA and FAPM carrying the DAA. The results indicated that the sterilization rates of DAA (0.25 g/mL aqueous solution) and FAPM to *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* were all 100% within 15 minutes. After regeneration for 3 times, the sterilization of DAA and FAPM could still reach 100%. In conclusion, DAA has good sterilization effect on Gram-negative bacteria (*Escherichia coli*) and Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*). The fiber-based materials carrying DAA have good sterilization effect, and their antibacterial properties can be regenerated many times.

KEY WORDS: dual-active; regenerate and reuse; halogenated amine; quaternary ammonium

收稿日期: 2023-01-19

基金项目: 2022 年度萧山区重大科技技术项目 (2022104)

作者简介: 孙吉敏 (1998—), 男, 硕士生, 主攻功能包装材料。

通信作者: 吕幼军 (1978—), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为功能包装材料。

包装材料尤其是纤维基包装材料,由于其流通环境复杂,其表面容易沾染包括致病菌在内的病原体,这些病原体会对包装使用者的健康造成一定的风险。目前,在包装材料上广泛使用的抗菌剂包括纳米银、重金属离子、壳聚糖、多肽、季铵盐等^[1-4],但上述抗菌剂都存在因抗菌性能不可再生而导致抗菌效果随使用时间急剧下降的问题^[5]。卤胺具有理化稳定性高^[6]、抗菌性能可再生^[7]等优点,本身可应用于长效抗菌^[8-9],还可以与不同基材相结合制备新型抗菌包装材料^[10-12]。此外,卤胺进一步负载季铵盐形成双活性抗菌剂^[13]可以形成协同抗菌效应,增强抗菌效果。但是卤胺季铵盐双活性抗菌剂的合成条件较为苛刻^[14],对其再生复用性能的报道也相对较少。

本文选用常见原料,在温和条件下合成一种新型卤胺季铵盐双活性抗菌剂(以下简称双活性抗菌剂),同时将双活性抗菌剂负载在棉布和 PLA 纤维上,制备了 2 种纤维基抗菌包装材料。对双活性抗菌剂及纤维基抗菌包装材料的抗菌性能及多次再生复用性能进行考察,为包装材料持久抗菌功能化提供新的方向。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:对羟基苯甲醛(分析纯),丁二酸酐(分析纯),3-二甲氨基-1-丙醇(分析纯),四氢呋喃(THF,分析纯,使用前无水处理),2-氯-4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪(CDMT,分析纯),三乙胺(分析纯),无水乙醇(分析纯),1-氯己烷(分析纯),次氯酸钠溶液(分析纯,有效氯质量分数>10%),盐酸(分析纯,质量分数为37%),上海吉至生化科技有限公司;N-甲基吗啡啉(NMM,分析纯),双缩脲(分析纯),磷酸钾(分析纯),醋酸钯(分析纯),天津市江天化工技术股份有限公司;氯化钠(分析纯),常德比克曼生物科技有限公司;马铃薯葡萄糖琼脂培养基(生物试剂),上海博微生物科技有限公司;金黄色葡萄球菌 ATCC6538 和大肠埃希氏菌 ATCC25922,宁波舟生物科技有限公司。

主要仪器:精密型电子天平,HTP-312,上海花潮电器有限公司;紫外-可见分光光度计,UV-5600P,天津中世沃克科技发展有限公司;台式离心机,H1650,湖南湘仪实验仪器开发有限公司;傅里叶红

外光谱仪,FT1R-650,天津港东科技发展股份有限公司。

1.2 方法

1.2.1 双活性抗菌剂的合成

1.2.1.1 产物 A 的制备

取 4.88 g 对羟基苯甲醛与 4.20 g 双缩脲溶解于 38.04 g 盐酸(质量分数 37%)中,室温下反应 24 h^[15]后加入 200 mL 冰水转移至烧杯中。将所得固体用蒸馏水洗涤至洗涤液 pH=5,抽滤烘干,使用蒸馏水重结晶得到 6-(4-羟基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4-二酮,即产物 A,产率为 80%。

1.2.1.2 产物 B 的制备

取 3 g 丁二酸酐与 3.09 g 3-二甲氨基-1-丙醇溶解于 125 mL THF 中,80 °C 回流 1 h 后加入等物质的量的 CDMT 和 NMM^[16],并在 0 °C 搅拌 1 h 进行活化。过滤得到的粗产物经三乙胺处理^[17]后,使用 THF 重结晶得到 4-(3-(二甲氨基)丙氧基)-4-氧代丁酸,即产物 B,产率为 85%。

1.2.1.3 产物 C 的制备

将 0.05 mol 产物 A 与 0.05 mol 产物 B 溶于二氯甲烷中,加入 0.014 g 醋酸钯^[18]与 0.02 g 磷酸钾作为催化剂,80 °C 下回流 1 h。将抽滤得到的滤液经旋蒸除去溶剂得到粗产物,粗产物使用二氯甲烷重结晶得到 3-(二甲氨基)丙基(4-(4,6-二氧代-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)琥珀酸酯,即产物 C(图 1),产率为 86%。

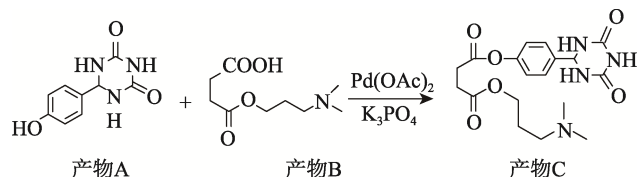


图 1 产物 C 的制备
Fig.1 Preparation of product C

1.2.1.4 双活性抗菌剂及季铵盐活性抗菌剂的制备

将产物 C 溶于适量次氯酸钠溶液中搅拌 1 h,旋蒸去除溶剂后在 60 °C 下真空干燥 2 d 得氯化产物^[19]。将氯化产物溶于无水乙醇中,加入适量 1-氯己烷回流过夜^[20-21],去除溶剂干燥后即得双活性抗菌剂(图 2),产率为 98%。

将产物 C 溶于无水乙醇中,加入适量 1-氯己烷回流过夜,去除溶剂干燥后即得季铵盐活性抗菌剂。

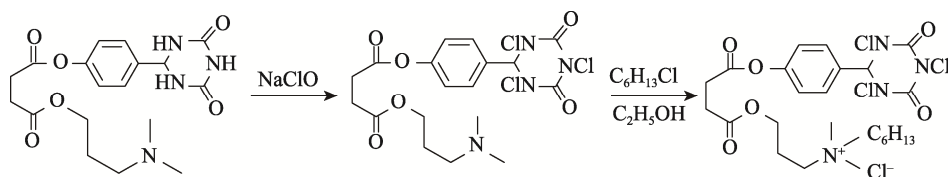


图 2 双活性抗菌剂的制备
Fig.2 Preparation of dual-active antibacterial agent

1.2.2 纤维基抗菌包装材料的制备

1.2.2.1 棉质抗菌包装材料的制备

取面积为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 、平均质量为 0.05 g 的棉布, 用 $50\text{ }\mu\text{L}$ 双活性抗菌剂水溶液均匀浸润后干燥, 得棉质抗菌包装材料。

1.2.2.2 PLA 抗菌包装材料的制备

将 0.8 g PLA 溶解于 10 mL 混合溶剂($V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{二甲基甲酸胺}}=8:2$)中, 加入双活性抗菌剂得抗菌纺丝液。将抗菌纺丝液置于 10 mL 注射器里进行静电纺丝(纺丝接收距离为 15 cm , 纺丝速度为 0.5 mL/h , 纺丝电压为 22 kV), 得到 PLA 抗菌包装材料

1.2.3 吸光度-细菌含量标准曲线的确定

参考李亨玉等^[22]和肖敏等^[23]的报道, 使用紫外-可见分光光度计测定不同菌落含量菌悬液吸光度, 拟合得到吸光度-菌落数量工作曲线, 用于考察抗菌剂及抗菌材料的抗菌性能。

根据李海燕等^[24]的报道配制初始菌悬液, 滴加不同质量分数($0 \sim 100\%$)的次氯酸钠溶液, 静置 15 min 后测量每份样品吸光度, 使用平板计数法计算每份样品的细菌数量, 确定吸光度-细菌含量标准曲线。根据工作曲线调配细菌含量为 $(1.06 \pm 0.01) \times 10^9\text{ CFU/mL}$ 的菌悬液作为抗菌实验底物, 对应大肠杆菌悬液光密度 OD_{600} 值为 (0.73 ± 0.01) , 金黄色葡萄球菌悬液光密度 OD_{450} 值为 (1.33 ± 0.01) 。图 3 为 OD_{600} 值-大肠杆菌菌落数量工作曲线, 回归方程为 $y=17.10149x-1.83166$ ($R^2=0.99733$)。由方程可知, 当 OD_{600} 值 ≤ 0.1071 时菌悬液中不再含有大肠杆菌(对应图 3 中照片, OD_{600} 值 ≤ 0.1071 时的菌悬液培养 24 h 后无大肠杆菌生长)。图 4 为 OD_{450} 值-金黄色葡萄球菌菌落数量工作曲线, 回归方程为 $y=8.58257x-0.83153$ ($R^2=0.9989$)。由方程可知, 当 OD_{450} 值 ≤ 0.0968 时菌悬液中不再含有金黄色葡萄球菌(对应图 4 中照片, OD_{450} 值 ≤ 0.0968 时的菌悬液培养 24 h 后无金黄色葡萄球菌生长)。

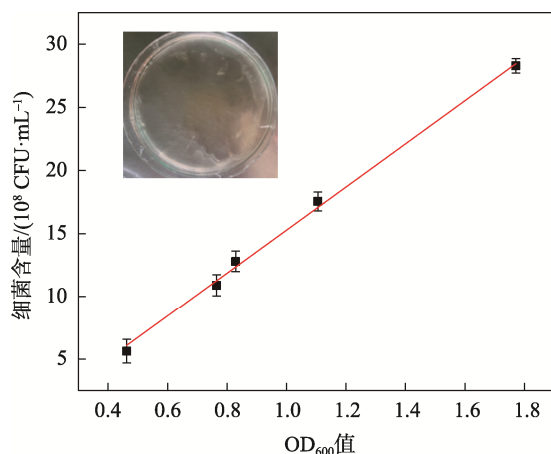


图 3 OD_{600} 值-大肠杆菌菌落数量工作曲线
Fig.3 Linear relationship between OD_{600} and *E. coli* bacterial content

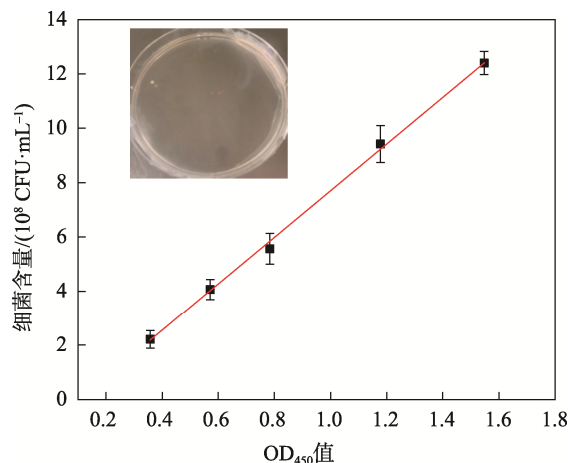


图 4 OD_{450} 值-金黄色葡萄球菌菌落数量工作曲线
Fig.4 Linear relationship between OD_{450} and *Staphylococcus aureus* bacterial content

1.2.4 抗菌活性测试

1.2.4.1 双活性抗菌剂抗菌性能测试

配制 10 mL 双活性抗菌剂水溶液, 滴加至 20 mL 大肠杆菌或金黄色葡萄球菌菌悬液中(细菌含量约为 $2 \times 10^{10}\text{ CFU/mL}$)。将菌悬液置于摇床, 在 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 、 200 r/min 条件下进行培养。分别在培养时间为 5 min 、 10 min 、 15 min 、 1 h 、 12 h 、 24 h 时吸取 5 mL 菌悬液, 于高速离心机中以 8000 r/min 的转速离心 5 min ; 去除上清液后加入 5 mL 灭菌生理盐水稀释。使用紫外-可见分光光度计检测样品的吸光度, 分别参照图 3 和图 4 的工作曲线确定灭菌效果。

1.2.4.2 纤维基抗菌包装材料多次再生抗菌性能测试

取 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 棉质抗菌包装材料, 为将棉质抗菌包装材料充分浸润, 滴加 $100\text{ }\mu\text{L}$ 菌悬液后放置 15 min 。将棉质抗菌包装材料浸泡于 10 mL 灭菌生理盐水中洗脱 30 s 后取出, 洗脱液静置后检测吸光度。分别参照图 3 和图 4 的工作曲线确定灭菌效果。将上述棉质抗菌包装材料干燥灭菌后, 重复上述抗菌实验直至杀菌率低于 10% 以下, 即定义为棉质抗菌材料完全失效, 以考察棉质抗菌材料的重复抗菌性能。

将完全失效的棉质抗菌材料使用次氯酸钠溶液再次氯化并干燥灭菌。重复上述抗菌实验直至杀菌率低于 10% 以下, 考察多次氯化再生后棉质抗菌包装材料的重复抗菌性能。

取尺寸为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的聚乳酸抗菌包装材料, 将聚乳酸抗菌包装材料充分浸润, 滴加 $100\text{ }\mu\text{L}$ 菌悬液后放置 15 min 。将聚乳酸抗菌包装材料浸泡于 10 mL 灭菌生理盐水中洗脱 30 s 后取出, 洗脱液静置后检测吸光度。参照棉质抗菌包装材料抗菌性能测试实验方法, 考察聚乳酸抗菌包装材料的重复抗菌性能与多次氯化再生后的重复抗菌性能。

2 结果与分析

2.1 产物红外光谱分析

产物 A、B、C 及双活性抗菌剂的红外光谱如图 5 所示。产物 A 中 $1\,250\text{ cm}^{-1}$ 处的峰由 C—O 的伸缩振动产生的,同时 $3\,200\sim 3\,650\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰为羟基伸缩振动缔合峰,说明产物中羟基未反应。产物 A 中没有 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 处醛羰基 C=O 的特征峰(产物 A 中 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处为其他羰基峰),并且 $2\,877\text{ cm}^{-1}$ 处的 C—H 峰消失,说明对羟基苯甲醛中的醛已经反应。产物 A 中 $3\,300\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近的伯酰胺的特征伸缩振动双峰消失,说明双缩脲的 2 个伯酰胺已经反应。产物 A 中 $1\,507\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为仲酰胺的 N—H 弯曲振动产生的吸收峰,相对双缩脲中 $1\,519\text{ cm}^{-1}$ 处的峰(仲酰胺峰)变强,说明其仲酰胺含量变多。产物 B 在 $1\,800\text{ cm}^{-1}$ 附近没有丁二酸酐的双峰($1\,750\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,800\text{ cm}^{-1}$),且在 $1\,735\text{ cm}^{-1}$ 附近有酯羰基峰出现。产物 C 中出现了 $1\,507\text{ cm}^{-1}$

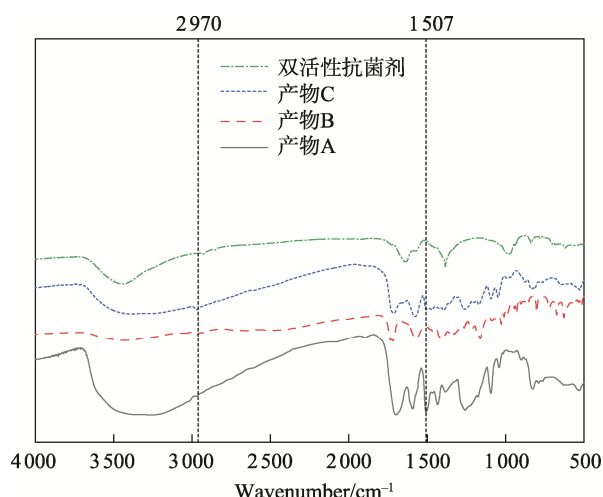
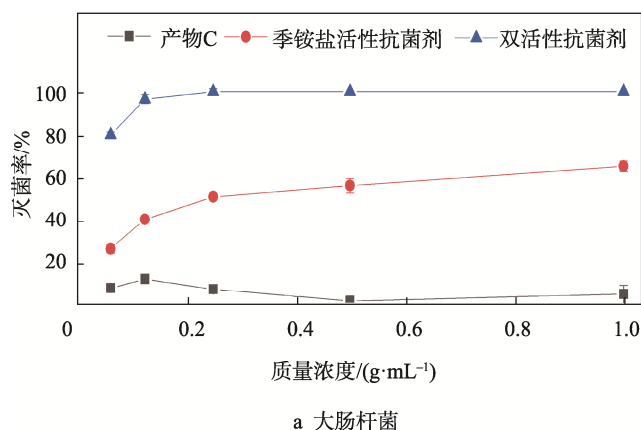
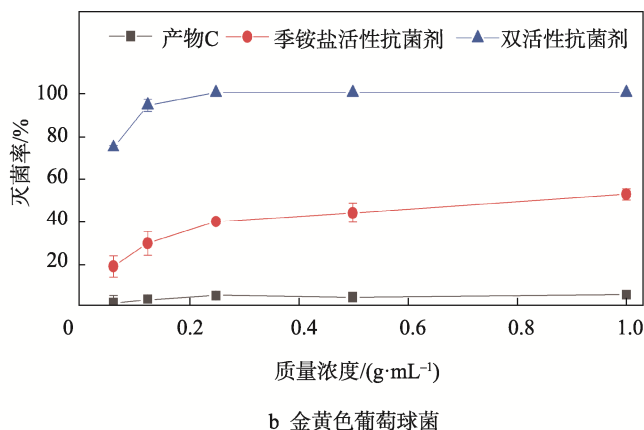


图5 产物 A、B、C 及双活性抗菌剂红外光谱
Fig.5 Infrared spectra of product A, B, C and dual-active antibacterial agent



a 大肠杆菌



b 金黄色葡萄球菌

图6 质量浓度对灭菌率的影响
Fig.6 Effect of concentration on sterilization rate

处的仲胺峰与 $2\,970\text{ cm}^{-1}$ 处的亚甲基峰。以上分析说明产物 A、B、C 均成功合成。

双活性抗菌剂在 $1\,507\text{ cm}^{-1}$ 附近的 N—H 弯曲振动峰消失, $3\,259\text{ cm}^{-1}$ 附近的 N—H 伸缩振动峰消失,说明其中不存在 N—H 键; $1\,300\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 有季铵盐特征峰出现,证明经过氯化化和季铵化的卤胺季铵盐双活性抗菌剂已成功合成。

2.2 双活性抗菌剂抗菌性能分析

2.2.1 抗菌剂浓度对双活性抗菌剂灭菌率的影响

对质量浓度为 $0\sim 5\text{ g/mL}$ 的双活性抗菌剂水溶液进行抗菌实验发现,质量浓度高于 1 g/mL 时均可达到 100% 的杀菌率,因此在 $0\sim 1\text{ g/mL}$ 等比设置 5 个质量浓度点: 0.0625 、 0.125 、 0.25 、 0.5 、 1 g/mL ,考察抗菌剂作用 15 min 后的灭菌率(如图 6 所示,产物 C 及季铵盐活性抗菌剂溶液作为参比)。可以看出双活性抗菌剂达到灭菌率 100% 时的最小抑菌浓度为 0.25 g/mL ,并且对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌都表现出良好的灭菌效果。同时季铵盐活性抗菌剂的灭菌率随其溶液浓度增加而增加,但总体来看季铵盐活性抗菌剂的抗菌性能次于双活性抗菌剂的。

2.2.2 抗菌时间对双活性抗菌剂灭菌率的影响

选取 10 mL (质量浓度为 0.25 g/mL) 双活性抗菌剂水溶液考察抗菌时间对双活性抗菌剂灭菌率的影响,抗菌剂质量与抗菌底物中细菌含量之比为 $2.5\text{ mg}:2\times 10^{10}\text{ CFU/mL}$,同浓度的产物 C 及季铵盐抗菌剂溶液作为参比。如图 7 所示,随着抗菌剂作用时间增加,季铵盐抗菌剂的灭菌率虽然持续增加,但 24 h 内灭菌率仍小于 80%;而双活性抗菌剂的抗菌性能表现稳定,最短只需 15 min 即可达到 100% 的灭菌率,说明双活性抗菌剂具有广谱灭菌性能,短时间内对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有极高的杀灭效果。

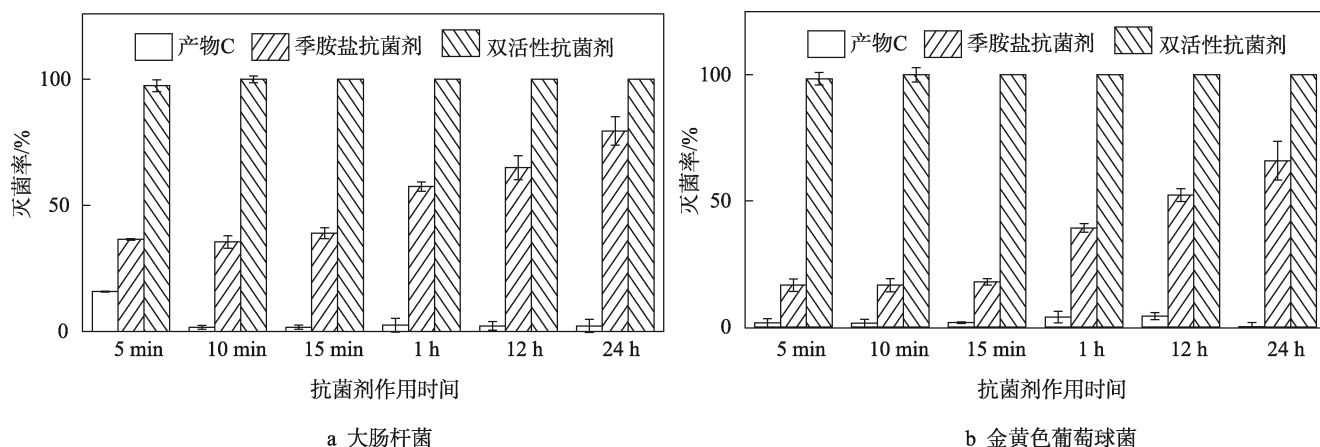


图 7 双活性抗菌剂抗菌性能检测

Fig.7 Antibacterial performance of dual-active antibacterial agent

2.3 纤维基抗菌包装材料抗菌性能分析

2.3.1 纤维基抗菌包装材料一次抗菌性能

根据上述实验结果,分别选取质量浓度为 0.25 mg/mL 的双活性抗菌剂水溶液和 0.2 g 双活性抗菌剂,按照前述实验方法制备棉质抗菌包装材料和 PLA 抗菌包装材料。在保证双活性抗菌剂与 2 种纤维基包装材料的质量比相同的条件下,考察制得的纤维基抗菌包装材料的抗菌性能(以负载相同质量的产物 C 及季铵盐抗菌剂的纤维基包装材料作为参比)。从图 8 中可看出,负载产物 C 的纤维基包装材料几乎没有抗菌性;负载季铵盐抗菌剂的纤维包装材料抗菌性能一般;而负载双活性抗菌剂的纤维基抗菌材料的抗菌效果明显,15 min 时对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均可达到 100% 的灭菌率,相应的洗脱液经培养后也没有发现细菌存活(图 9)。

2.3.2 纤维基抗菌包装材料再生复用性能

如图 10a 所示,经过 3 次氯化后,在前 2 轮抗菌实验中棉质抗菌包装材料对大肠杆菌均可在 15 min 时达到 100% 的灭菌率,从第 3 轮开始,其抗菌能力开始下降,但下降程度并没有因为氯化次数受到严

重影响。这说明棉质抗菌包装材料抗菌性能丧失后的前 2 次氯化再生效果可以达到新制备材料的水平,抗菌性能更为持久。第 3 次氯化后,棉质抗菌包装材料的抗菌性能有所下降,这是因为在实验过程中棉质抗菌包装材料上难免有部分细小纤维掉落,造成双活性抗菌剂总量减少。棉质抗菌包装材料对金黄色葡萄球菌的再生复用性能与其对大肠杆菌的再生复用性能类似(图 10b),二次氯化后棉质抗菌包装材料仍可在第 3 次抗菌实验时对金黄色葡萄球菌保持 100% 的灭菌率。第 3 次氯化后,抗菌剂作用时间 15 min 时的灭菌率为 95.65%。

如图 10c—d 所示,经过 3 次氯化后,在前 3 轮抗菌实验中 PLA 抗菌包装材料对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌在作用 15 min 后均可达到 100% 的灭菌率。同样地,其抗菌能力下降程度并没有因为氯化次数而受到影响。这说明 PLA 抗菌包装材料同样有良好的再生复用性能。另外,由于 PLA 抗菌包装材料采用静电纺丝方法制备,抗菌剂在 PLA 中分散均匀,结合牢固,因此其再生复用性能更好,抗菌性能在每次氯化再生后的第 4 轮抗菌实验时才有所下降。

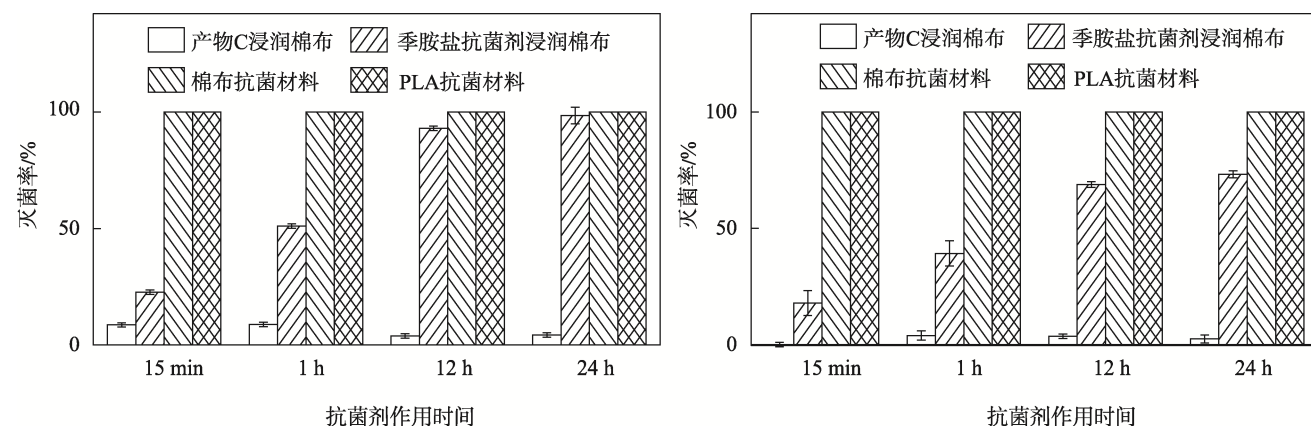


图 8 纤维基抗菌材料对大肠杆菌灭菌效果

Fig.8 Effect of fiber-based antibacterial materials on *E.coli* sterilization

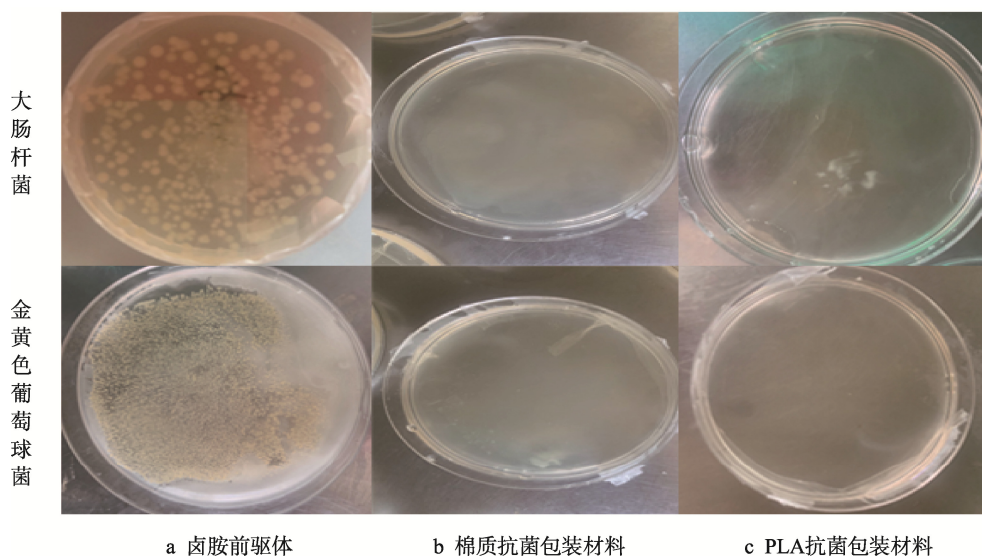


图 9 抗菌作用 15 min 后稀释液或洗脱液的培养结果 (培养时间 24 h)
Fig.9 Culture results of diluent or eluent after 15 min of antibacterial action (cultured for 24 h)

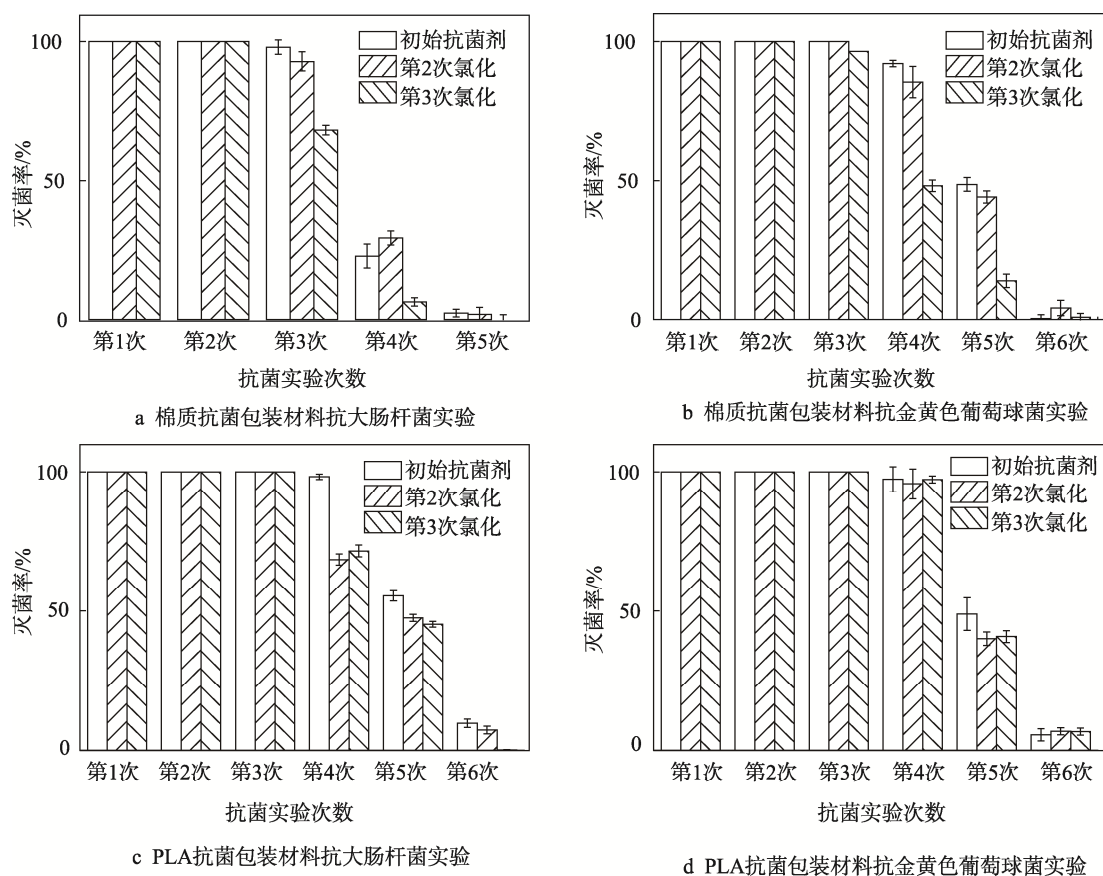


图 10 纤维基抗菌包装材料再生复用性能测试 (作用时间 15 min)
Fig.10 Regeneration and reuse performance test of fiber-based antibacterial packaging material (acted for 15 min)

3 结语

利用对羟基苯甲醛、双缩脲、丁二酸酐等常见试剂, 在温和条件下成功合成了卤胺季铵盐双活性

抗菌剂。进一步利用卤胺季铵盐双活性抗菌剂制备了棉质抗菌包装材料与 PLA 抗菌包装材料, 并对 2 种抗菌包装材料的抗菌性能及再生复用性能进行了成功验证。实验结果表明, 负载双活性抗菌剂的抗菌包装材料在 15 min 时, 对革兰氏阴性菌 (大肠杆

菌)和革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌)均可达到100%的灭菌率;抗菌性能经过3次再生后仍具有较强的复用性能,抗菌性能比传统抗菌包装材料更加持久。

参考文献:

- [1] 王林, 辛梅华, 李明春, 等. 胍基化壳聚糖季铵盐的制备及其抗菌性能[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2023, 44(1): 79-86.
WANG Lin, XIN Mei-hua, LI Ming-chun, et al. Preparation and Antibacterial Properties of Guanidine Chitosan Quaternary Ammonium Salt[J]. Journal of Huaqiao University (Natural Science), 2023, 44(1): 79-86.
- [2] 张亮亮, 李艳红, 董云凤, 等. 一种季铵盐消毒液长效抗菌性能的研究[J]. 中国消毒学杂志, 2022, 39(8): 574-576.
ZHANG Liang-liang, LI Yan-hong, DONG Yun-feng, et al. Continuous Antibacterial Properties of a Quaternary Ammonium Salt Disinfectant[J]. Chinese Journal of Disinfection, 2022, 39(8): 574-576.
- [3] 张乐兴, 李婷, 东为富. 季铵盐接触型水性聚氨酯的制备及其抗菌性能[J]. 功能高分子学报, 2022, 35(6): 575-582.
ZHANG Le-xing, LI Ting, DONG Wei-fu. Preparation of Waterborne Polyurethane Bonded with Quaternary Ammonium Salts and Antibacterial Properties via Contact-Killing[J]. Journal of Functional Polymers, 2022, 35(6): 575-582.
- [4] WANG Fei, HUANG Li-qian, ZHANG Peng, et al. Antibacterial N-Halamine Fibrous Materials[J]. Composites Communications, 2020, 22: 100487.
- [5] 亢真真, 焦玉超, 张冰, 等. 卤胺抗菌材料的研究和应用[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2012, 41(5): 540-550.
KANG Zhen-zhen, JIAO Yu-chao, ZHANG Bing, et al. Research and Applications of N-Halamine Biocidal Materials[J]. Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences), 2012, 41(5): 540-550.
- [6] BAE K, GWAK N, PARK M K, et al. Synthesis of Multi-Functionalized N-Cl Hydantoin Polyurethane for Chemical Warfare Agent Decomposition with High N-Cl Stability[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2019, 220(16): 1-10.
- [7] HUI F, DEBIEMME-CHOUVY C. Antimicrobial N-Halamine Polymers and Coatings: A Review of Their Synthesis, Characterization, and Applications[J]. Biomacromolecules, 2013, 14(3): 585-601.
- [8] KIM S S, JEONG J, LRR J. Antimicrobialm-Aramid/Cellulose Blend Membranes for Water Disinfection[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(4): 1638-1644.
- [9] CHYLIŃSKA M, KACZMAREK H, BURKOWSKA-BUT A. Preparation and Characteristics of Antibacterial Chitosan Films Modified with N-Halamine for Biomedical Application[J]. Colloids and Surfaces B, Biointerfaces, 2019, 176: 379-386.
- [10] ZHANG Sheng-li, KAI Cheng-cheng, LIU Bo-fang, et al. Preparation, Characterization and Antibacterial Properties of Cellulose Membrane Containing N-Halamine[J]. Cellulose, 2019, 26(10): 5621-5633.
- [11] WANG Liu, WANG Fang, WANG Biao. A Novel Method for Preparation of Antimicrobial Cellulose Textile by Surface Carbamatization and N-Chlorination[J]. Advanced Materials Research, 2011, 399-401: 1088-1092.
- [12] DICKERSON M B, LYON W, GRUNER W E, et al. Sporicidal/Bactericidal Textiles via the Chlorination of Silk[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(3): 1724-1732.
- [13] 张广庆. 季铵盐型氯胺抗菌剂的合成及构效关系研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2022: 7-11.
ZHANG Guang-qing. Quaternary Ammonium (QA) N-Chloramine Bactericidal Agents: Chemical Synthesis and Study on Structure-antibacterial Activity Relationship[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2022: 7-11.
- [14] ATEŞ B, CERKEZ I. Dual Antibacterial Functional Regenerated Cellulose Fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(21): 1-8.
- [15] KOU Lei, LIANG Jie, REN Xue-hong, et al. Novel N-Halamine Silanes[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 345(1/2/3): 88-94.
- [16] DONG A, WANG Yan-jie, GAO Yang-yang, et al. Chemical Insights into Antibacterial N-Halamines[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(6): 4806-4862.
- [17] HUI F, DEBIEMME-CHOUVY C. Antimicrobial N-Halamine Polymers and Coatings: A Review of Their Synthesis, Characterization, and Applications[J]. Biomacromolecules, 2013, 14(3): 585-601.
- [18] WU Hong-xiang, XU Bai-ping, LI Yue, et al. One-Pot Synthesis of Arylketones from Aromatic Acids via Palladium-Catalyzed Suzuki Coupling[J]. The Journal of

- Organic Chemistry, 2016, 81(7): 2987-2992.
- [19] ATES B, CERKEZ I. Dual Antibacterial Functional Regenerated Cellulose Fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(21): 56-61.
- [20] CHEN Yong, FENG Chun-yan, ZHANG Qiang, et al. Engineering of Antibacterial/Recyclable Difunctional Nanoparticles via Synergism of Quaternary Ammonia Salt Site and N-Halamine Sites on Magnetic Surface[J]. Colloids and Surfaces B, Biointerfaces, 2020, 187: 110642.
- [21] CHEN Yong, FENG Chun-yan, CHEN Qi, et al. Novel Composite Unit with one Pyridinium and Three N-Halamine Structures for Enhanced Synergism and Superior Biocidability on Magnetic Nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces B, Biointerfaces, 2020, 190: 110890.
- [22] 李亭玉, 孔洁, 王元, 等. 大肠杆菌计数方法的比较与相关性分析[J]. 延边大学农学学报, 2019, 41(3): 71-75.
- LI Ting-yu, KONG Jie, WANG Yuan, et al. Comparison of Counting Methods and Correlation Analysis of E. Coli[J]. Agricultural Science Journal of Yanbian University, 2019, 41(3): 71-75.
- [23] 肖敏, 杨峰, 王旭荣, 等. 分光光度法测定金黄色葡萄球菌菌液浓度方法的建立[J]. 动物医学进展, 2014, 35(11): 40-43.
- XIAO Min, YANG Feng, WANG Xu-rong, et al. Establishment of Concentration Determination of Staphylococcus Aureus by Spectrophotometry[J]. Progress in Veterinary Medicine, 2014, 35(11): 40-43.
- [24] 李海燕, 李媛, 薛雯. 次氯酸钠溶液与不同浓度臭氧水溶液冲洗根管杀菌效果的体外研究[J]. 河南医学研究, 2017, 26(20): 3708-3709.
- LI Hai-yan, LI Yuan, XUE Wen. In Vitro Study on Germicidal Efficacy of Sodium Hypochlorite Solution and Ozone Aqueous Solution with Different Concentrations in Root Canal Irrigation[J]. Henan Medical Research, 2017, 26(20): 3708-3709.

责任编辑: 曾钰婵